



(51) 国際特許分類7 C01G 45/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/61495 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02211 (22) 国際出願日 2000年4月6日(06.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/101272 1999年4月8日(08.04.99) JP 特願平11/101273 1999年4月8日(08.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)[JP/JP] 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo, (JP) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 沼田幸一(NUMATA, Koichi)[JP/JP] 〒725-0024 広島県竹原市港町1丁目8番11号 Hiroshima, (JP) 鎌田恒好(KAMADA, Tsuneyoshi)[JP/JP] 〒725-0022 広島県竹原市本町2丁目7番1号 Hiroshima, (JP)		中嶋琢也(NAKASHIMA, Takuya)[JP/JP] 有元真司(ARIMOTO, Shinji)[JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP) (74) 代理人 光石俊郎, 外(MITSUISHI, Toshiro et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目9番15号 日本短波放送会館 光石法律特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: METHOD FOR PREPARING LITHIUM MANGANATE HAVING SPINEL STRUCTURE (54)発明の名称 スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法 <div data-bbox="505 1272 1105 1541" data-label="Image"> </div> (57) Abstract A method for preparing lithium manganate having spinel structure which comprises preparing a manganese dioxide material by electrolytic deposition, neutralizing the manganese dioxide material with potassium hydroxide, potassium carbonate or lithium carbonate to thereby prepare an electrolytically deposited manganese dioxide, and then admixing the electrolytically deposited manganese dioxide with a lithium material and burning the resultant mixture.		

(57)要約

本発明のスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法は、電解析出した二酸化マンガンを水酸化カリウム、炭酸カリウム又は水酸化リチウムのいずれかで中和した電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ルカセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LA	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BI	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BJ	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CF	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ		ケニア	NZ	ニュージーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法

技術分野

本発明は、スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関し、詳しくは、非水電解質二次電池用正極材料とした後に、マンガンの溶出量を抑制し、高温保存特性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させることができるスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関する。

背景技術

近年のパソコンや電話等の電子機械器具等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩によりそれらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たす非水電解質二次電池の正極材料としては、例えばコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等がある。これらの複合酸化物はリチウムに対し 4 V 以上の電圧を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となり得る。

上記の複合酸化物のうち、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 は理論容量が 280 mAh/g 程度であるのに対し、 LiMn_2O_4 は 148 mAh/g と小さいが原料となるマンガン酸化物が豊富で安価であることや、 LiNiO_2 のような充電時の熱的不安定性がないこ

とから、EV用途に適していると考えられている。

しかしながら、このマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) は、高温においてMnが溶出するため、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性に劣るという問題がある。

従って、本発明の目的は、非水電解質二次電池用正極材料とした時に、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法および該マンガン酸リチウムからなる正極材料、並びに該正極材料を用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

発明の開示

前記課題を解決する本発明の第1のスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法の発明は、電解析出した二酸化マンガンを水酸化カリウム、炭酸カリウム又は水酸化リチウムのいずれかで中和してなる電解二酸化マンガンのリチウム原料と混合し、焼成することを特徴とする。

第2の発明は、第1の方法において、水酸化カリウムもしくは炭酸カリウムで中和した電解二酸化マンガンのpHが2以上であることを特徴とする。

第3の発明は、第1の方法において、水酸化リチウムで中和した電解二酸化マンガンのリチウムを0.02～0.5重量%含むことを特徴とする。

第4の発明は、上記第1、2又は3の方法において、上記水酸化カリウム、炭酸カリウムまたは水酸化リチウムでの中和の前または

中和の後のいずれかで二酸化マンガンを粉碎することを特徴とする。

第5の発明は、第4の方法において、上記粉碎後の二酸化マンガンの平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

第6の発明は、第1乃至第5のいずれかの方法において、上記焼成が 750°C 以上で行われることを特徴とする。

第7の非水電解質二次電池用正極材料の発明は、上記第1乃至第6に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガン酸リチウムからなることを特徴とする。

第8の非水電解質二次電池の発明は、上記第7の非水電解質二次電池用正極材料を用いた正極とリチウム合金もしくはリチウムを吸蔵・脱蔵できる負極と非水電解質とから構成されることを特徴する。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例及び比較例のコイン型非水電解質二次電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従ってこれを説明する。

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明にかかるスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法は、電解析出した二酸化マンガンカリウム塩又はリチウム塩等で予め中和してなる電解二酸化マンガン、リチウム原料と混合し、焼成するものである。

ここで、本発明において、スピネル型マンガン酸リチウムのマンガン原料として、電解二酸化マンガンを用いている。

本発明における電解二酸化マンガンは、次の方法によって得られる。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガン溶液を用い、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用い、加温しつつ、一定の電流密度で電解を行い、陰極に二酸化マンガンを選析させる。次に、電析した二酸化マンガンを選析から剥離し、所定粒度、好ましくは平均粒径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ に粉砕する。

非水電解質二次電池では、正極材料が膜厚 $100 \mu\text{m}$ 程度の厚膜に加工されるため、粒度が大きすぎるとひび割れ等が発生し、均一な厚膜が形成しにくい。そこで、平均粒度として $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の電解二酸化マンガンを原料としてスピネル型マンガン酸リチウムを合成すると、追加の粉砕なしに、製膜に適した正極材料となり得る。こうして微粒の電解二酸化マンガンをカリウム塩にて中和すると、カリウムがより均一に分布しやすくなるものと推定される。

この所定粒度に粉砕された電解二酸化マンガンは、カリウム塩又はリチウム塩で中和後、水洗、乾燥する。

ここで、カリウム塩の中和としては、いずれのカリウム塩でも好ましいが、特に好ましくは水酸化カリウムまたは炭酸カリウムで中和するとよい。なお、粉砕、中和の順序は特に限定されず、中和後、粉砕してもよい。

カリウム塩で中和された電解二酸化マンガンの pH は 2 以上、好ましくは 2 \sim 5.5、さらに好ましくは 2 \sim 4 である。これは、 pH が高いほど、高温でのマンガン溶出量は低減されるが、初期放電容量が減少し、一方 pH が 2 未満ではその効果は不十分であり、好

ましくないからである。

また、リチウム塩での中和としては、いずれのリチウム塩でも好ましいが、特に好ましくは水酸化リチウムで中和するのが好ましい。

なお、粉碎、中和の順序は特に限定されず、中和後、粉碎してもよい。

上記リチウム塩で中和された電解二酸化マンガンのリチウム量は、0.02～0.5重量%が好ましい。これは、0.5重量%より多くなると高温でのマンガンの溶出量は低減されるが、初期放電容量が減少し、一方0.02重量%未満ではその効果は不十分であり、好ましくないからである。

なお、焼成工程は、上述したカリウム塩での中和と同様である。

本発明では、このカリウム塩又はリチウム塩で予め中和した後の電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合し、焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得る。リチウム原料としては、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3)、水酸化リチウム (LiOH) 等が挙げられる。電解二酸化マンガンのリチウム原料の Li/Mn モル比は0.50～0.60が好ましい。

これら電解二酸化マンガンのリチウム原料は、より大きな反応面積を得るために、原料混合前あるいは後に粉碎することも好ましい。秤量、混合された原料はそのままでもあるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でもよく、押し出し造粒、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成型造粒、あるいはロール等を用いたフレーク造粒でもよい。

このようにして得られた原料は焼成炉内に投入され、600～1000℃で焼成することによって、スピネル型マンガン酸リチウム

が得られる。単一相のスピネル型マンガン酸リチウムを得るには 600℃程度でも十分であるが、焼成温度が低いと粒成長が進まない
ので 750℃以上の焼成温度、好ましくは 850℃以上の焼成温度
が必要となる。ここで用いられる焼成炉としては、ロータリーキル
ンあるいは静置炉等が例示される。焼成時間は均一な反応を得るた
め 1 時間以上、好ましくは 5 ～ 20 時間である。

このようにして、カリウム又はリチウムを一定量含有するスピネ
ル型マンガン酸リチウムが得られる。このカリウムを含有するスピ
ネル型マンガン酸リチウムは非水電解質二次電池の正極材料として
用いられる。

本発明の非水電解質二次電池では、上記正極材料とカーボンプラ
ック等の導電材とテフロン（商品名：ポリテトラフルオロエチレ
ン）バインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極
にはリチウム合金、またはカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵でき
る材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リン酸リチウ
ム（ LiPF_6 ）等のリチウム塩をエチレンカーボネート・ジメチ
ルカーボネート等の混合溶媒に溶解したもの、あるいはそれらをゲ
ル状電解質にしたものが用いられるが、特に限定されるものではな
い。

本発明の非水電解質二次電池は充電状態でのマンガンの溶出を抑
制することができるので、高温保存、高温サイクル特性等の高温で
の電池特性を向上させることができる。

< 実施例 >

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は
特にこれに限定されるものではない。

<カリウム塩での中和の実施例>

[実施例 1]

マンガンの電解液として、硫酸濃度 50 g/l、マンガン濃度 40 g/l の硫酸マンガン水溶液を調製した。この電解液の温度を 95℃となるように加温して、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用いて、60 A/m² の電流密度で電解を行った。次いで、陽極に電析した二酸化マンガンを剝離し、7 mm以下のチップに粉碎し、さらにこのチップを平均粒径約 20 μmに粉碎した。

この二酸化マンガン 10 kg を 20 リットルの水で洗浄し、洗浄水を排出後、再度 20 リットルの水を加えた。ここに水酸化カリウム 75 g を溶解し、攪拌しながら 24 時間中和処理し、水洗、濾過後、乾燥（50℃、12 時間）した。得られた粉末について、JIS K 1467-1984 に従って測定した pH およびカリウム含有量を、下記「表 1」に示す。

この平均粒径約 20 μm の二酸化マンガン 1 kg に Li/Mn モル比が 0.54 となるように炭酸リチウムを加えて混合し、箱型炉中、800℃で 20 時間焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得た。

このようにして得られたスピネル型マンガン酸リチウムを 80 重量部、導電剤としてカーボンブラック 15 重量部および結着剤としてポリ四フッ化エチレン 5 重量部を混合して正極合剤を作製した。

この正極合剤を用いて第 1 図に示すコイン型非水電解質二次電池を作製した。すなわち、耐有機電解液性のステンレス鋼製の正極ケース 1 の内側には同じくステンレス鋼製の集電体 3 がスポット溶接されている。集電体 3 の上面には上記正極合剤からなる正極 5 が圧

着されている。正極 5 の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ 6 が配置されている。正極ケース 1 の開口部には、下方に金属リチウムからなる負極 4 を接合した封口板 2 が、ポリプロピレン製のガスケット 7 を挟んで配置されており、これにより電池は密封されている。封口板 2 は、負極端子を兼ね、正極ケース 1 と同様のステンレス鋼製である。電池の直径は 20 mm、電池総高 1.6 mm である。電解液には、エチレンカーボネートと 1,3-ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これを溶質として六フッ化リン酸リチウムを 1 mol / リットル溶解させたものを用いた。

このようにして得られた電池について充放電試験を行った。充放電試験は 20 °C において行われ、電流密度を 0.5 mA / cm² とし、電圧 4.3 V から 3.0 V の範囲で行った。また、この電池を 4.3 V で充電し、80 °C の環境下で 3 日間保存した後、これらの電池の放電容量を容量維持率として電池の保存特性を確認した。初期放電容量および高温保存容量維持率の測定結果を、下記「表 1」に示す。

[実施例 2]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化カリウム添加量を 110 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を表 1 に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[実施例 3]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化カリウム添加量を 140 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を、下記「表 1」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[実施例 4]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化カリウム添加量を 200 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を、下記「表 1」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[実施例 5]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化カリウム添加量を 280 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を、下記「表 1」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[実施例 6]

焼成温度を 9 0 0 °C とした以外は、実施例 2 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を、下記「表 1」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[実施例 7]

焼成温度を 7 0 0 °C とした以外は、実施例 2 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を、下記「表 1」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[比較例 1]

電解二酸化マンガンの中和を行わなかった（水酸化カリウムの添加量 0 g）とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。中和後の pH、カリウム含有量を、下記「表 1」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 1」に示す。

[表 1]

	JIS pH	K (重量%)	初期放電容量 (mAh/g)	高温保存容量維持率 (%)
実施例 1	2.5	0.17	1 2 1	7 2
実施例 2	3.5	0.35	1 1 8	7 8
実施例 3	4.5	0.60	1 1 5	8 1
実施例 4	5.0	0.70	1 1 3	8 4
実施例 5	6.0	1.00	1 0 8	8 6
実施例 6	3.5	0.35	1 1 5	8 7
実施例 7	3.5	0.35	1 1 8	7 1
比較例 1	1.7	0	1 2 4	6 4

[実施例 8]

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、2 種の電流密度、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ と $1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で評価し、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の放電容量を 100 とし、 $1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ での放電容量比率を電流負荷率として表した。下記「表 2」に電流負荷率を示す。

[実施例 9]

実施例 1 で作製したコイン型非水電解質二次電池について実施例 8 と同様の評価を行った。下記「表 2」に電流負荷率を示す。

[実施例 10]

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 8 と同様の評価を行った。下記「表 2」に電流負荷率を示す。

[実施例 11]

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $35\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 8 と同様に評価を行った。下記「表 2」に電流負荷率を示す。

[表 2]

	平均粒径 (μm)	電流負荷率 (%)
実施例 8	5	9.3
実施例 9	2.0	8.8
実施例 10	3.0	8.5
実施例 11	3.5	7.4

<リチウム塩での中和の実施例>

[実施例 12]

マンガンの電解液として、硫酸濃度 50 g/l 、マンガン濃度 40 g/l の硫酸マンガン水溶液を調製した。この電解液の温度を 95°C となるように加温して、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用いて、 60 A/m^2 の電流密度で電解を行った。次いで、陽極に電析した二酸化マンガンを剝離し、 7 mm 以下のチップに粉碎し、さらにこのチップを平均粒径約 $20\text{ }\mu\text{m}$ に粉碎した。

この二酸化マンガン 10 kg を 20 リットルの水で洗浄し、洗浄水を排出後、再度 20 リットルの水を加えた。ここに水酸化リチウム 35 g を溶解し、攪拌しながら 24 時間中和処理し、水洗、濾過後、乾燥 (50°C 、 12 時間) した。得られた粉末について、リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。

この平均粒径約 $20\ \mu\text{m}$ の二酸化マンガン $1\ \text{kg}$ に Li/Mn モル比が 0.54 となるように炭酸リチウムを加えて混合し、箱型炉中、 800°C で 20 時間焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得た。

このようにして得られたスピネル型マンガン酸リチウムを 80 重量部、導電剤としてカーボンブラック 15 重量部および結着剤としてポリ四フッ化エチレン 5 重量部を混合して正極合剤を作製した。

この正極合剤を用いて第 1 図に示すコイン型非水電解質二次電池を作製した。すなわち、耐有機電解液性のステンレス鋼製の正極ケース 1 の内側には同じくステンレス鋼製の集電体 3 がスポット溶接されている。集電体 3 の上面には上記正極合剤からなる正極 5 が圧着されている。正極 5 の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ 6 が配置されている。正極ケース 1 の開口部には、下方に金属リチウムからなる負極 4 を接合した封口板 2 が、ポリプロピレン製のガスケット 7 を挟んで配置されており、これにより電池は密封されている。封口板 2 は、負極端子を兼ね、正極ケース 1 と同様のステンレス鋼製である。電池の直径は $20\ \text{mm}$ 、電池総高 $1.6\ \text{mm}$ である。電解液には、エチレンカーボネートと $1,3$ -ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これを溶質として六フッ化リン酸リチウムを $1\ \text{mol}/\text{リットル}$ 溶解させたものを用いた。

このようにして得られた電池について充放電試験を行った。充放電試験は 20°C において行われ、電流密度を $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ とし、電圧 $4.3\ \text{V}$ から $3.0\ \text{V}$ の範囲で行った。また、この電池を $4.3\ \text{V}$ で充電し、 80°C の環境下で 3 日間保存した後、これらの

電池の放電容量を容量維持率として電池の保存特性を確認した。初期放電容量および高温保存容量維持率の測定結果を、下記「表 3」に示す。

[実施例 1 3]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を 55 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 3」に示す。

[実施例 1 4]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を 85 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 3」に示す。

[実施例 1 5]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を 130 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 3」に示す。

[実施例 1 6]

電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を 180 g とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 3」に示す。

〔実施例 17〕

焼成温度を 900℃ とした以外は、実施例 2 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 3」に示す。

〔実施例 18〕

焼成温度を 700℃ とした以外は、実施例 2 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を、下記「表 3」に示す。また、このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を、下記「表 3」に示す。

[表 3]

	L i (重量%)	初期放電容量 (mAh/g)	高温保存容量維持率 (%)
実施例12	0. 0 2	1 2 3	6 9
実施例13	0. 0 9	1 2 1	7 5
実施例14	0. 1 3	1 1 8	7 8
実施例15	0. 1 7	1 1 5	8 1
実施例16	0. 2 3	1 1 0	8 4
実施例17	0. 0 9	1 1 6	8 5
実施例18	0. 0 9	1 2 1	6 8

[実施例 19]

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、2 種の電流密度、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ と $1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で評価し、 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の放電容量を 100 とし、 $1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ での放電容量比率を電流負荷率として表した。下記「表 4」に電流負荷率を示す。

[実施例 20]

実施例 1 で作製したコイン型非水電解質二次電池について実施例 8 と同様の評価を行った。表 2 に電流負荷率を示す。

実施例 21

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 8 と同様の評価を行った。下記「表 4」に電流負荷率を示す。

[実施例 22]

電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $35\ \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例 1 と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例 8 と同様の評価を行った。下記「表 4」に電流負荷率を示す。

[表 4]

	平均粒径 (μm)	電流負荷率 (%)
実施例19	5	9 4
実施例20	2 0	8 9
実施例21	3 0	8 6
実施例22	3 5	7 6

産業上の利用可能性

以上説明のように、本発明の製造方法で得られたスピネル型マンガ酸リチウムを非水電解質二次電池用正極材料として用いることにより、充電時のマンガ溶出量を抑制し、高温保存特性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させ、また電流負荷率を改善することができる。

請 求 の 範 囲

1. 電解析出した二酸化マンガンを水酸化カリウム、炭酸カリウム又は水酸化リチウムのいずれかで中和してなる電解二酸化マンガンのリチウム原料と混合し、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

2. 請求項 1 において、

水酸化カリウムもしくは炭酸カリウムで中和した電解二酸化マンガンの pH が 2 以上であることを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

3. 請求項 1 において、

水酸化リチウムで中和した電解二酸化マンガンがリチウムを 0.02 ～ 0.5 重量% 含むことを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

4. 請求項 1、2 又は 3 において、

上記水酸化カリウム、炭酸カリウムまたは水酸化リチウムでの中和の前または中和の後のいずれかで二酸化マンガンを粉砕することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

5. 請求項 4 において、

上記粉砕後の二酸化マンガンの平均粒径が 5 ～ 30 μm であることを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

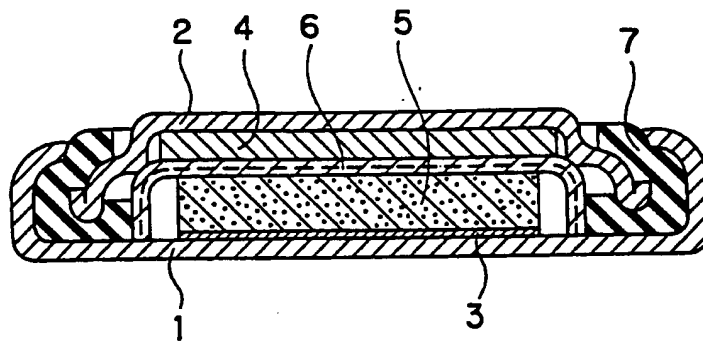
6. 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項において、

上記焼成が 750℃以上で行われることを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

7. 上記請求項 1 乃至 6 に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガン酸リチウムからなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料。

8. 上記請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用正極材料を用いた正極とリチウム合金もしくはリチウムを吸蔵・脱蔵できる負極と非水電解質とから構成されることを特徴する非水電解質二次電池。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ CO1G45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ CO1G45/00, HO1M4/58, HO1M4/02, HO1M10/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5698176, A (Duracell, Inc., Bethel, Conn), 16 December, 1997 (16.12.97) Claims; column 2, lines 46 to 62, implementation example & WO, 9640588, A & ZA, 9603652, A & AU, 9659825, A	1-8
PA	JP, 2000-048817, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.) 18 February, 2000 (18.02.00) Claims; implementation example	1-8
A	JP, 5-174823, A (Hitachi Maxell Ltd.), 13 July, 1993 (13.07.93), Claims; implementation example (Family: none)	1-8
A	JP, 10-116617, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98) Claims; implementation example (Family: none)	1-8
A	JP, 9-073902, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97) Claims; implementation example (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2000 (26.06.00)Date of mailing of the international search report
11 July, 2000 (11.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02211

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G45/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G45/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5698176, A (Duracell, Inc., Bethel, Conn) 16. 12月. 1997 (16. 12. 97) 特許請求の範囲, 第2欄第46-62行, 実施例 &WO, 9640588, A&ZA, 9603652, A&AU, 9659825, A	1-8
PA	JP, 2000-048817, A (松下電器産業株式会社) 18. 2月. 2000 (18. 02. 00) 特許請求の範囲, 実施例	1-8
A	JP, 5-174823, A (日立マクセル株式会社) 13. 7月. 1993 (13. 07. 93) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-116617, A(東芝乾電池株式会社)06. 5月. 1998(06. 05. 98)特許 請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-073902, A(東芝電池株式会社)18. 3月. 1997(18. 03. 97)特許請求 の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-8